

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日      2 0 0 0 年    2 月 2 5 日  
Date of Application:

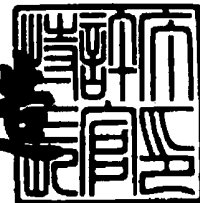
出 願 番 号      平成 1 2 年 特 許 願 第    4 9 6 2 7 号  
Application Number:

出 願 人      昭和電工株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 1 年    6 月 1 2 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



【書類名】 特許願

【整理番号】 11H120026

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】

C07C 67/00

【発明者】

【住所又は居所】 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社 大分工場内

【氏名】 内田 博

【発明者】

【住所又は居所】 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社 大分工場内

【氏名】 東 寅吉

【発明者】

【住所又は居所】 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社 大分工場内

【氏名】 門脇 悦子

【発明者】

【住所又は居所】 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社 大分工場内

【氏名】 宮成 高重

【発明者】

【住所又は居所】 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社 大分工場内

【氏名】 小口 亘

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100094237

【弁理士】

【氏名又は名称】 矢口 平

【先の出願に基づく優先権の主張】

【出願番号】 平成11年特許願第301780号

【出願日】平成11年10月25日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】010227

【納付金額】21,000

【提出物件の目録】

【物件名】明細書 1

【物件名】図面 1

【物件名】要約書 1

【包括委任状番号】9702281

【ブルーフの要否】要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エステルの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸触媒の存在下、カルボン酸とエチレンとからエステルを製造する方法において、原料中の炭素数3以上のオレフィン類の濃度が該物質とエチレンとの合計に対してモル比で10000ppm以下であることを特徴とするエステルの製造方法。

【請求項2】 原料中の炭素数3以上のオレフィン類の濃度が該物質とエチレンとの合計に対してモル比で5000ppm以下であることを特徴とする請求項1記載のエステルの製造方法。

【請求項3】 原料中の炭素数3以上のオレフィン類の濃度が該物質とエチレンとの合計に対してモル比で1000ppm以下であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のエステルの製造方法。

【請求項4】 炭素数3以上のオレフィン類がtrans-2-ブテン、cis-2-ブテン及び1-ブテンよりなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載のエステルの製造方法。

【請求項5】 酸触媒の存在下、カルボン酸とエチレンとからエステルを製造する方法において、原料中のオレフィン等価体の濃度が該物質とエチレンとの合計に対してモル比で50000ppm以下であることを特徴とするエステルの製造方法。

【請求項6】 原料中のオレフィン等価体の濃度が該物質とエチレンとの合計に対してモル比で25000ppm以下であることを特徴とする請求項5記載のエステルの製造方法。

【請求項7】 原料中のオレフィン等価体の濃度が該物質とエチレンとの合計に対してモル比で5000ppm以下であることを特徴とする請求項5～請求項6のいずれかに記載のエステルの製造方法。

【請求項8】 オレフィン等価体が炭素数3以上の飽和アルコール、カルボン酸と炭素数3以上の飽和アルコールとからなるエステル、及び炭素数5以上の

飽和エーテルよりなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする請求項 5～請求項 7 のいずれかに記載のエステルの製造方法。

【請求項 9】 酸触媒の存在下、カルボン酸とエチレンとからエステルを製造する方法において、原料中の炭素数 3 以上のオレフィン類の濃度とオレフィン等価体の濃度の五分の一の和が、該物質群とエチレンとの合計に対してモル比で 1 0 0 0 0 p p m 以下であることを特徴とするエステルの製造方法。

【請求項 1 0】 原料中の炭素数 3 以上のオレフィン類の濃度とオレフィン等価体の濃度の五分の一の和が、該物質群とエチレンとの合計に対してモル比で 5 0 0 0 p p m 以下であることを特徴とする請求項 9 記載のエステルの製造方法。

【請求項 1 1】 原料中の炭素数 3 以上のオレフィン類の濃度とオレフィン等価体の濃度の五分の一の和が、該物質群とエチレンとの合計に対してモル比で 1 0 0 0 p p m 以下であることを特徴とする請求項 9 又は請求項 1 0 に記載のエステルの製造方法。

【請求項 1 2】 炭素数 3 以上のオレフィン類が t r a n s - 2 - ブテン、c i s - 2 - ブテン及び 1 - ブテンよりなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする請求項 9～請求項 1 1 のいずれかに記載のエステルの製造方法。

【請求項 1 3】 オレフィン等価体が炭素数 3 以上の飽和アルコール、カルボン酸と炭素数 3 以上の飽和アルコールとからなるエステル、及び炭素数 5 以上の飽和エーテルよりなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする請求項 9～請求項 1 1 のいずれかに記載のエステルの製造方法。

【請求項 1 4】 酸触媒の存在下、カルボン酸とエチレンとからエステルを製造する方法において、当該方法を水の存在下に行うことを特徴とする請求項 1～請求項 1 3 のいずれかに記載のエステルの製造方法。

【請求項 1 5】 カルボン酸が、炭素数 1～炭素数 4 の低級脂肪族カルボン酸のいずれか一種以上であることを特徴とする請求項 1～請求項 1 4 のいずれかに記載のエステルの製造方法。

【請求項 1 6】 酸触媒が、ヘテロポリ酸及び／又はヘテロポリ酸塩から選

ばれた少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする請求項１～請求項１４のいずれかに記載のエステルの製造方法。

【請求項１７】 ヘテロポリ酸が、ケイタングステン酸、リントングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、ケイバナドタングステン酸、リンバナドタングステン酸及びリンバナドモリブデン酸よりなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする請求項１６記載のエステルの製造方法。

【請求項１８】 ヘテロポリ酸塩が、ケイタングステン酸、リントングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、ケイバナドタングステン酸、リンバナドタングステン酸、又はリンバナドモリブデン酸の、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩、銅塩、金塩、ガリウム塩及びアンモニウム塩よりなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする請求項１６記載のエステルの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【０００１】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、エチレンとカルボン酸とを反応させてエステルを製造する方法に関する。

##### 【０００２】

#### 【従来の技術】

低級オレフィン類と低級脂肪族カルボン酸とを酸触媒の存在下反応させて、相当するエステルを得ることが可能なことはよく知られている。この反応の触媒としてヘテロポリ酸及びその塩が有効に働くことも知られている。これらの従来技術の具体例としては、例えば、特開平４－１３９１４８号公報、特開平４－１３９１４９号公報、特開平５－６５２４８号公報、特開平５－１６３２００号公報、特開平５－１７０６９９号公報、特開平５－２５５１８５号公報、特開平５－２９４８９４号公報、特開平６－７２９５１号公報、特開平９－１１８６４７号公報等が挙げられ、初期活性の高い触媒開発が進んでいる。

##### 【０００３】

しかし工業的な製造方法においては、原料から導かれる不純物や反応により生成する副生物が触媒の劣化を起こす原因となり、ひいては反応成績の低下に繋がるなどの問題が発生する。特に循環系を持つプロセスで、長時間、連続的に反応を行うと、系内に様々な不純物、副生物が蓄積し、その影響で触媒が劣化し、さらに副反応を促進するという悪循環に陥る等の問題点がある。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、気相でカルボン酸をエチレンでエステル化するエステルの製造方法において、長時間、連続的に安定した運転が可能なエステルの製造方法を提供するものである。

#### 【0005】

特に、当該エステルの製造方法において循環系を持つプロセスでの、原料由来の不純物或いは副反応により生ずる副生物由来の化合物の原料に対する濃度を低く押さえることにより、特に触媒の劣化を押さえ、ひいては長時間、連続的に安定した運転が可能なエステルの製造方法を提供するものである。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、エチレンとカルボン酸とを反応させエステルを製造する方法において、触媒の劣化が起こりにくい、長時間、連続的に安定した運転が可能な製造方法を探求すべく鋭意研究を行った。

#### 【0007】

その結果、気相でカルボン酸とエチレンを酸触媒を用いてエステル化するエステルの製造方法において、原料中の炭素数3以上のオレフィン類の濃度を該物質とエチレンとの合計に対してモル比で10000ppm以下に制御することで、触媒劣化の進行が著しく押さえられ、ひいては長時間、連続的に安定した運転が可能なことを見出し本発明を完成させた。

#### 【0008】

更に、気相でカルボン酸とエチレンを酸触媒を用いてエステル化するエステルの製造方法において、原料中のオレフィン等価体の濃度を該物質とエチレンとの

合計に対してモル比で5 0 0 0 0 p p m以下に制御することで、上記と同じように触媒劣化の進行が著しく抑えられ、長時間、連続的に安定した運転が可能なことを見出し本発明を完成させた。

#### 【0 0 0 9】

以下、本発明についてより詳しく説明する。

本発明で言う「炭素数3以上のオレフィン類」とは、エチレン以外のオレフィン全般を表す。具体的には、例えばプロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、1-ヘキセン、2-オクテンなどの炭素数3以上の直鎖状末端オレフィン、内部オレフィン、分岐状末端オレフィン、分岐状内部オレフィン、またはシクロペンテン、シクロヘキセンなどの炭素数3以上の環状オレフィンである。

#### 【0 0 1 0】

中でも、当該エステル化反応の条件下で起こりうるエチレン由来の副反応により生成する1-ブテン、c i s-2-ブテン、t r a n s-2-ブテン、2-メチル-2-ペンテン、3-メチル-2-ペンテン等の、いわゆるエチレンのオリゴマーが特に問題となる可能性がある。もちろん、これらに限定されるものではない。

#### 【0 0 1 1】

また、本発明で言う「オレフィン等価体」とは、当該エステル化反応の条件下で炭素数3以上のオレフィン類を生成することが可能な化合物群を指す。具体的には、例えば炭素数3以上のオレフィンの水和物、その水和物とエチレンあるいは炭素数3以上のオレフィン類が反応して生成するエーテル化合物、または炭素数3以上のオレフィン類にカルボン酸が反応して生成するカルボン酸エステル等を指すが、これらに限定されるものではなく、当該エステル化反応の条件下で炭素数3以上のオレフィン類を生成することが可能な化合物であれば特に制限はない。

#### 【0 0 1 2】

オレフィン等価体の具体例としては次のようなものが挙げられる。

#### 【0 0 1 3】

炭素数3以上のオレフィンの水和物としては、例えばイソプロパノール、n-



ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、2-ヘキサノール等を挙げることができる。

【0014】

炭素数3以上のオレフィンの水和物とエチレンあるいは炭素数3以上のオレフィン類が反応して生成するエーテル化合物としては、例えばエチルイソプロピルエーテル、エチルsec-ブチルエーテル、エチルト-ブチルエーテル、ジ-sec-ブチルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、エチルシクロヘキシルエーテル等を挙げることができる。

【0015】

炭素数3以上のオレフィン類にカルボン酸が反応して生成するカルボン酸エステルとしては、例えば酢酸イソプロピル、酢酸sec-ブチル、プロピオン酸sec-ブチル、酢酸-t-ブチル、酢酸シクロヘキシル等を挙げることができる。

【0016】

以上のような化合物をオレフィンの水和物、エーテル化合物、及びカルボン酸エステル等をオレフィン等価体の具体例として挙げることができるが、オレフィン等価体の具体例としてこれらに限定されるものではないことは言うまでもない。

【0017】

ここで挙げたオレフィン等価体には、新たに反応系内に供給する原料中に含まれるものはもちろんのこと、反応系内で生成する物も含まれる。

【0018】

特に、気相でカルボン酸とエチレンを酸触媒を用いてエステル化する反応によるエステルの製造方法を行う際に系内に水が存在した場合、エチレンの水和による水和物の生成、更に該水和物からのエーテル化合物或いはカルボン酸エステル等の生成が想定される。そして、当該エステル製造プロセスに収率向上のため等の点で未反応原料の循環系を組み込んだ場合、これら反応系内で生成した水和物、エーテル化合物、及びカルボン酸エステル等が未反応原料へ混入することが考えられる。従って、ここで言う「オレフィン等価体」には、これらのエステル化

反応により反応系内で生成した水和物、エーテル化合物、及びカルボン酸エステル等も含まれている。

#### 【0019】

本発明のエステルの製造方法では、原料中の炭素数3以上のオレフィン類の濃度が該物質とエチレンとの合計に対してモル比で10000ppm以下に制御することが、触媒劣化の進行速度を低く抑え、ひいては長時間、連続的に安定した運転を行うことに対して有効である。

#### 【0020】

ここで言う「原料中の炭素数3以上のオレフィン類の濃度」、または「原料中のオレフィン等価体の濃度」とは、該エステル化反応を行う反応器入り口直前の各々の濃度を指す。

#### 【0021】

例えば、具体的には図1に示すような循環工程を持たないワンパスのプロセスにおいて当該反応を行う場合、①で示す反応器入り口直前での濃度を指す。また、図2に示すような後工程からの循環工程を持つプロセスでは、②で示す反応器入り口直前での濃度を指す。もちろん、これらに例示したプロセスに限定されるわけではない。

#### 【0022】

従って、ここで言う「原料」には、新たに反応系内に供給するエチレンや酢酸はもちろん、反応後の未反応原料を目的物の分離などの後工程を経て回収し、循環系を経て反応器に供給される物も含まれることは言うまでもない。

#### 【0023】

図1で表されるプロセスでの①の位置、あるいは図2で表されるプロセスでの②の位置は、一般に、反応器での反応温度と同等かそれ以上の温度に保たれている。従って、このような場所での濃度測定では、特にサンプリングに工夫を要する。

#### 【0024】

中でも、特にオレフィン等価体の中には、室温まで冷却されると凝縮しやすいものもあるので、その影響による測定誤差を避けるために、サンプリングの際に

氷トラップ等で冷却して凝縮成分と非凝縮成分に分け、それぞれについて分析する、等の工夫が必要である。

#### 【0025】

原料中の炭素数3以上のオレフィン類の濃度が該物質とエチレンとの合計に対してモル比で10000ppmを越えると、触媒活性の低下速度が著しく速くなり、よって触媒寿命が大幅に短くなる。これはこれらのオレフィン類とエチレンが触媒上で反応することによりコークが生成し、その為に触媒の活性点が覆われ失活するためであると考えられる。

#### 【0026】

従って、原料中の炭素数3以上のオレフィン類の濃度は低いほど好ましい。完全に除去することは困難であるが、好ましくは5000ppm以下、より好ましくは1000ppm以下である。

#### 【0027】

原料中の炭素数3以上のオレフィン類の濃度を、該物質とエチレンとの合計に対してモル比で10000ppm以下に制御する方法に関して特に制限はない。一般に知られている分離技術を用いることができる。

#### 【0028】

一例を挙げれば、まず基本的には原料として用いるエチレンの中にこれらの化合物の含有量を極力少なくなるように精製しておくことは言うまでもない。

#### 【0029】

また、特に循環系を組んだ場合に問題となりうる、反応系内の副反応により生成してくる炭素数3以上のオレフィン類に対しては、反応器から出てきた反応ガスをエチレンを除く主生成物、原料、副反応物を適当な溶剤に吸収させる等の方法でエチレンと分離することが出来る。また、原料ガスを高圧又は深冷蒸留によりエチレンと分離したり、分離膜等を利用してエチレンと分離しても良い。ここに挙げた具体的な方法以外にも、循環して反応器に導かれる炭素数3以上のオレフィン類の濃度を、該物質とエチレンとの合計に対してモル比で10000ppm以下に制御することが可能な方法であれば、どのような方法を採用してもよい。

#### 【0030】

一方、原料中の原料中のオレフィン等価体の濃度が該物質とエチレンとの合計に対してモル比で50000ppmを越えると、炭素数3以上のオレフィン類の濃度が該物質とエチレンとの合計に対してモル比で10000ppmを越えた場合と同様に、触媒活性の低下速度が著しく速くなり、よって触媒寿命が大幅に短くなる。

#### 【0031】

個々のオレフィン等価体により若干の差はあるが、一般にオレフィン等価体の場合には、炭素数3以上のオレフィン類と比べると、約5倍の濃度で同等レベルの触媒劣化作用を示す。この差は、オレフィン等価体は触媒上で一旦分解してからオレフィンが生成してくるために、当該オレフィンの濃度よりも高くても失活に与える効果が低いと思われる。

#### 【0032】

しかし、炭素数3以上のオレフィン類と同様、その濃度は低いほど好ましい。完全に除去することは困難であるが、好ましくは25000ppm以下、より好ましくは5000ppm以下である。

#### 【0033】

原料中のオレフィン等価体の濃度を、該物質とエチレンとの合計に対してモル比で50000ppm以下に制御する方法に関して特に制限はない。炭素数3以上のオレフィン類と同様、一般に知られている分離技術を用いることができる。

#### 【0034】

また、炭素数3以上のオレフィン類とオレフィン等価体が共存した場合、その相互作用は特に認められない。おおむね原料中の全てのオレフィン等価体の総和の濃度の五分の一と、炭素数3以上のオレフィン類の濃度の和が、該物質群とエチレンとの合計に対してモル比で10000ppm以下であることが好ましい。

#### 【0035】

もちろん、それぞれ単独の場合と同じくその濃度は少ないほど好ましく、具体的には5000ppm以下、特に1000ppm以下の範囲が好ましい。

#### 【0036】

炭素数3以上のオレフィン類、又はオレフィン等価体の濃度の測定方法に特に

制限はない。一般に用いられる濃度の測定方法であれば、いかなる方法を用いることもできる。具体的には、例えば装置の一部にセルを設け、適切な波長により分光光学的に濃度を測定する方法や、原料の一部をサンプリングしガスクロマトグラフィーで分析する方法等をあげることができるが、これらに限定されるわけではない。

#### 【0037】

測定対象の性質や測定環境により最適な測定方法が変わることはいうまでもないが、好ましくは共存する他の成分に影響されことなく、定量性及び再現性が良く、なおかつ測定限界値が小さく、簡便で費用のかからない方法がよい。

#### 【0038】

本発明の反応原料としてのカルボン酸とは、炭素数1～炭素数4の低級脂肪族カルボン酸であり、好ましくは蟻酸、酢酸、アクリル酸、プロピオン酸、メタクリル酸であり、特に酢酸、アクリル酸が好適である。

#### 【0039】

本発明の酸触媒とは、イオン交換樹脂、鉬酸、ヘテロポリ酸、ゼオライト、複合金属酸化物等の一般に酸触媒として広く用いられているものであり、特にヘテロポリ酸やヘテロポリ酸塩が好適である。ヘテロポリ酸とは、中心元素及び酸素が結合した周辺元素からなるものである。

#### 【0040】

中心元素は通常珪素又は磷であるが、これに限定されるものではなく周期律表の1族～17族の元素から選ばれた任意の1つからなることができる。ここでいう周期律表とは、国際純正及び応用化学連合無機化学命名法改訂版（1989年）による周期律表を指す。

#### 【0041】

中心元素の具体例としては、例えば第二銅イオン；二価のベリリウム、亜鉛、コバルト又はニッケルイオン；三価のホウ素、アルミニウム、ガリウム、鉄、セリウム、ヒ素、アンチモン、磷、ビスマス、クロム又はロジウムイオン；四価の珪素、ゲルマニウム、錫、チタン、ジルコニウム、バナジウム、硫黄、テルル、マンガン、ニッケル、白金、トリウム、ハフニウム、セリウムイオン及び他の希

土類イオン；五価の磷、ヒ素、バナジウム、アンチモンイオン；六価のテルルイオン；及び七価のヨウ素イオン等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

#### 【0042】

また、周辺元素の具体例としてはタングステン、モリブデン、バナジウム、ニオブ、タンタル等を挙げることが出来るが、これに限定されるものではない。

#### 【0043】

このようなヘテロポリ酸はまた「ポリオキソアニオン」、「ポリオキソ金属塩」又は「酸化金属クラスター」として知られている。よく知られているアニオン類の幾つかの構造は、例えばケギン、ウエルスードーソン及びアンダーソン－エバンズ－ベアロフ構造として知られている。ヘテロポリ酸は、通常高分子量、例えば700～8500の範囲の分子量を有し、二量体錯体も含む。

#### 【0044】

また、ヘテロポリ酸の塩とは、上記ヘテロポリ酸の水素原子の一部又は全てを置換した金属塩或いはオニウム塩であれば特に制限はない。

#### 【0045】

具体的には、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、バリウム、銅、金及びガリウムの金属塩やアンモニアなどのオニウム塩を挙げることが出来るが、これに限定されるものではない。

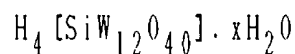
#### 【0046】

ヘテロポリ酸は特に、ヘテロポリ酸が遊離酸及び幾つかの塩である場合に、水又は他の酸素化溶媒のような極性溶媒に対して比較的高い溶解度を有しており、それらの溶解度は適当な対イオンを選択することにより制御することができる。

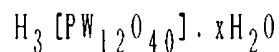
#### 【0047】

本発明において触媒として用いることができるヘテロポリ酸の特に好ましい例としては、

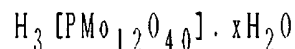
ケイタングステン酸



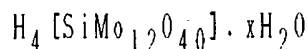
リンタングステン酸



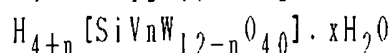
リンモリブデン酸



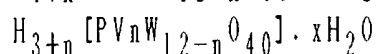
ケイモリブデン酸



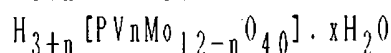
ケイバナドタンゲステン酸



リンバナドタンゲステン酸



リンバナドモリブデン酸



等が挙げられる。

#### 【0048】

また、ヘテロポリ酸塩の特に好ましい例としては、上記の特に好ましいヘテロポリ酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩、銅塩、金塩、ガリウム塩、及びアンモニウム塩等が挙げられる。特にケイタンゲステン酸のリチウム塩、リンタンゲステン酸のセシウム塩などが好適に用いられる。

#### 【0049】

酸触媒は担体に担持して用いても良い。その場合、酸触媒の含有量は、担体の全質量に対して、10質量%～200質量%の範囲が好ましい。より好ましくは50質量%～150質量%の範囲である。

#### 【0050】

酸触媒の含有量が10質量%より少なくなると、触媒中の活性成分の含有量が少なすぎて、触媒単位質量あたりの活性が低くなる恐れがあり好ましくない。

#### 【0051】

また、酸触媒の含有量が200質量%を超えると、有効表面積が減少し担持量を増やした効果が現れにくくなると同時に、コーキングも発生しやすくなり、触媒寿命が著しく短くなる恐れがあり好ましくない。

#### 【0052】

本発明の酸触媒の担体として用いることのできる物質には、特に制限はない。好ましくは、酸触媒を担持して触媒として調製した場合に、該触媒のBET法による比表面積の値が $65 \text{ m}^2/\text{g} \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内に入るものが好適である。

#### 【0053】

本発明の触媒の担体として用いることが出来る物質の形状には、特に制限はな

く、具体的には粉末状、球状、ペレット状その他任意の形状の物を用いることが出来る。具体的には、例えばシリカ、珪そう土、モンモリロナイト、チタニア、活性炭、アルミナ及びシリカアルミナなどが挙げられるが、これに限定されるものではない。

#### 【0054】

担体としてより好ましくは、主成分が珪質の担体であり、形態が球状又はペレット状のものが挙げられる。更に好ましくは担体が担体全質量に対して95質量%以上の純度を有するシリカであるものが挙げられる。

#### 【0055】

またそれらの平均直径としては、反応形態にもよるが固定床の場合2mm～10mmの範囲が、流動床の場合は粉末から5mmの範囲が好ましい。

#### 【0056】

本発明の酸触媒は、所望の製造方法で製造できる。例としてはヘテロポリ酸及び／またはヘテロポリ酸塩触媒の製造方法を以下に示す。

##### 第1工程

ヘテロポリ酸、及び／又はヘテロポリ酸塩の溶液又は懸濁液を得る工程。

##### 第2工程

第1工程で得た溶液又は懸濁液を担体に担持する工程。

#### 【0057】

第1工程で用いることのできる溶媒は、所望のヘテロポリ酸又はヘテロポリ酸塩を均一に溶解又は懸濁できるものであれば特に制限はなく、水、有機溶媒、又はそれらの混合物等が用いることが出来る。好ましくは、水、アルコール、カルボン酸類を例示することが出来るが、これに限定されるものではない。

#### 【0058】

ヘテロポリ酸及び／またはヘテロポリ酸塩を該溶媒に溶解又は懸濁させる方法に、特に制限はない。所望のヘテロポリ酸及び／またはヘテロポリ酸塩を均一に溶解又は懸濁できる方法であれば良い。

#### 【0059】

例えば、ヘテロポリ酸、すなわち遊離酸の状態の場合には溶解できるものであ



ればそのまま溶媒に溶解させてもよく、完全に溶解できない場合でも微粉末状にするなどして均一に懸濁できれば、そのようにして懸濁させてもよい。ヘテロポリ酸塩の場合には、ヘテロポリ酸及び中和元素の原料塩と一緒に溶解又は別々に溶解させた後に混合して均一な溶液又は懸濁液を調製する方法などがある。また、ヘテロポリ酸塩の状態の化合物であれば、ヘテロポリ酸の場合と同様にして均一な溶液又は懸濁液を得ることができる。

#### 【0060】

この溶液又は懸濁液の最適な容積は、第2工程の担持方法及び用いる担体により異なるが、特に制限はない。

#### 【0061】

第2工程は第1工程で得たヘテロポリ酸及び／又はヘテロポリ酸塩の溶液又は懸濁液を担体に担持して低級脂肪族エステル製造用触媒を得る工程である。

#### 【0062】

ヘテロポリ酸及び／又はヘテロポリ酸塩の溶液又は懸濁液を担体に担持する方法に特に制限はなく、公知の方法で可能である。

#### 【0063】

例えばヘテロポリ酸及び／又はヘテロポリ酸塩を担体の吸液量相当の溶液又は懸濁液になるように溶媒に溶解又は懸濁させ、その溶液又は懸濁液を担体に含浸させることにより調製することが出来る。

#### 【0064】

また、過剰の溶液又は懸濁液を用い、担体をヘテロポリ酸及び／又はヘテロポリ酸塩の溶液又は懸濁液中に適度に動かしながら含浸させ、その後濾過して過剰の酸を取り除くことにより調製することもできる。

#### 【0065】

このようにして得られた湿潤触媒は、加熱オープン内に数時間置いて乾燥することが適当であり、その後デシケータ内で周囲温度まで冷却する。乾燥温度に特に制限はないが、約400℃を超えるとヘテロポリ酸の骨格の破壊を招く恐れがあり好ましくない。好ましくは80℃～350℃の範囲である。

#### 【0066】

また工業的には通気回転乾燥機、連続式流動層乾燥機、連続式熱風搬送型乾燥機等の乾燥機を用いて連続的に乾燥することが出来る。

#### 【0067】

ヘテロポリ酸及び／又はヘテロポリ酸塩の担持量は、調製触媒の乾燥質量から使用した担体の質量を差し引くことにより簡易的に計算できるし、より正確にはICP等の化学分析により測定することが出来る。

#### 【0068】

本発明のエステルの製造方法を行う際のエチレンとカルボン酸の使用割合としては、エチレンをカルボン酸に対して等モルもしくは過剰モル量使用することが望ましい。その割合としてはエチレン：カルボン酸が、モル比として、1：1～30：1の範囲にあるのが好ましく、より好ましくは3：1～20：1、さらに好ましくは5：1～15：1の範囲である。

#### 【0069】

また、本発明のエステルの製造方法における気相反応の形態としては、固定床、流動床の何れも実施でき担体の形状も実施する形態に合わせて粉末から数mmの大きさに成形したものから選ぶことが出来る。

#### 【0070】

さらに、本発明のエステルの製造方法において、原料に少量の水を混合することは触媒寿命の観点から好ましい。しかし、あまりに多くの水を加えると、アルコール、エーテルなどの副生物も増えてくるので好ましくない。一般にオレフィン、カルボン酸の全使用量中の1mol%～15mol%が好ましく、より好ましくは2mol%～8mol%の範囲である。

#### 【0071】

反応温度、圧力としては、供給媒体が気体状を保つ範囲である必要があり、原料に何を使うかによって異なってくる。一般に反応温度としては120℃～250℃の範囲が好ましく、より好ましくは140℃～220℃の範囲である。

#### 【0072】

また、圧力としては常圧から3MPaの範囲が好ましく、より好ましくは常圧から2MPaまでの範囲である。

### 【0073】

触媒に供給する原料の空間速度（GHSV）としては100/hr～7000/hrの範囲、より好ましくは300/hr～3000/hrの範囲のGHSVで触媒層を通すのが好適である。

### 【0074】

### 【0075】

以下、本発明をさらに実施例及び比較例を参照して説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

### 【0076】

#### 【実施例】

#### <反応ガス分析>

実施例1～実施例12、及び比較例1～比較例7の、リサイクル系を持たないワンパスの例については、反応器に供給した原料組成を入口ガス濃度とした。

### 【0077】

実施例13～実施例15、及び比較例8の、リサイクル系を持つ例については、反応開始後、所定時間の反応器の入口ガスについて3方バルブよりガスの一部をサンプリング冷却し、凝縮した捕集液は全量を回収しガスクロマトグラフィーで分析した。また、凝縮せずに残った流出ガスはサンプリング時間内に出てきた出口ガス流量を量り、その一部を取り出しガスクロマトグラフィーで組成を分析した。また、出口ガスについては全量を冷却し、凝縮した反応捕集液は全量を回収しガスクロマトグラフィーで分析した。また、凝縮せずに残った流出ガスはサンプリング時間内に出てきた出口ガス流量を量り、その一部を取り出しガスクロマトグラフィーで組成を分析した。分析条件は下記に示す。

### 【0078】

#### ・未凝縮ガス分析条件

分析は絶対検量線法を用い、分析は流出ガスを50ml採取し、ガスクロマトグラフィーに付属した1mlのガスサンプラーに全量流し、以下の条件で分析を行った。

## 【0079】

### 1. エーテル、カルボン酸エステル、アルコール、微量副生成物

ガスクロマトグラフィー：島津ガスクロマトグラフ用ガスサンプラー（MGS-4；計量管1ml）付ガスクロマトグラフィー（島津製作所製GC-14B）

カラム：バックドカラムSPAN80 15% Shinchrom A 60～80メッシュ（長さ5m）

キャリアーガス：窒素（流量25ml/min）

温度条件：検出器及び気化室温度が120℃、カラム温度は65℃一定の条件

検出器：FID（H<sub>2</sub>圧60kPa、空気圧100kPa）

## 【0080】

### 2. ブテン

ガスクロマトグラフィー：島津ガスクロマトグラフ用ガスサンプラー（MGS-4；計量管1ml）付ガスクロマトグラフィー（島津製作所製GC-14B）

カラム：バックドカラム Unicarbon A-4000 長さ2m

キャリアーガス：ヘリウム（流量23ml/min）

温度条件：検出器及び気化室温度が130℃、カラム温度は40℃から95℃へ昇温速度40℃/分で昇温した

検出器：FID（H<sub>2</sub>圧70kPa、空気圧100kPa）

## 【0081】

### 3. エチレン

ガスクロマトグラフィー：島津ガスクロマトグラフ用ガスサンプラー（MGS-4；計量管1ml）付ガスクロマトグラフィー（島津製作所製GC-14B）

カラム：バックドカラム Unibeads IS 長さ3m

キャリアーガス：ヘリウム（流量20ml/min）

温度条件：検出器及び気化室温度が120℃、カラム温度は65℃一定

検出器：TCD（He圧70kPa、Current 90mA、温度120℃）

## 【0082】

### ・捕集液の分析

分析は内部標準法を用い、反応液10mlに対し、内部標準として1,4-ジオキサンを1ml添加したものを分析液として、その内の0.2μl, 0.4μlを注入して行った。

ガスクロマトグラフィー：島津製作所（株）製GC-14B

カラム：キャピラリーカラムTC-WAX（長さ30m、内径0.25mm、膜厚0.25μm）

キャリアーガス：窒素（スプリット比20、カラム流量2ml/min）

温度条件：検出器及び気化室温度が200℃、カラム温度は、分析開始から5min間は50℃に保持し、その後20℃/minの昇温速度で150℃まで昇温し、150℃で10min間保持

検出器：FID（H<sub>2</sub>圧70kPa、空気圧100kPa）

【0083】

<担体>

担体1：天然シリカ（ズードヘミーAG社製KA-0）（比表面積68.5m<sup>2</sup>/g、細孔容積0.71cm<sup>3</sup>/g）

担体2：合成シリカ（富士シリシア化学（株）社製、CARiACT Q-10）（比表面積219.8m<sup>2</sup>/g、細孔容積0.660cm<sup>3</sup>/g）

担体3：天然シリカ（ズードヘミーAG社製KA-1）（比表面積113m<sup>2</sup>/g、細孔容積0.64cm<sup>3</sup>/g）

担体4：天然シリカ（ズードヘミーAG社製KA-160）（比表面積130m<sup>2</sup>/g、細孔容積0.53cm<sup>3</sup>/g）

担体5：合成シリカ（富士シリシア化学（株）社製、CARiACT Q-6）（比表面積450m<sup>2</sup>/g、細孔容積0.6cm<sup>3</sup>/g）

担体6：合成シリカ（富士シリシア化学（株）社製、CARiACT Q-15）（比表面積200m<sup>2</sup>/g、細孔容積1.0cm<sup>3</sup>/g）

担体7：合成シリカ（富士シリシア化学（株）社製、CARiACT Q-30）（比表面積100m<sup>2</sup>/g、細孔容積1.0cm<sup>3</sup>/g）

担体8：合成シリカ（日揮化学（株）社製、N-602A）（比表面積290m<sup>2</sup>/g、細孔容積0.8cm<sup>3</sup>/g）

担体 9：合成シリカ（日揮化学（株）社製、N-601A3）（比表面積  $264 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積  $0.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ ）

担体 10：合成シリカ（日揮化学（株）社製、N-602T）（比表面積  $132 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積  $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ ）

#### 【0084】

##### <触媒 1 調製法>

担体 1 は予め  $110^\circ\text{C}$  に調節した（熱風式）乾燥機で、4 時間乾燥を行った。予備乾燥を行った担体 1 L を 1 L のメスシリンダーで嵩密度の測定を行った。表 1 に示す量のリンタングステン酸、硝酸リチウムを秤量し、純水  $15 \text{ ml}$  を加え、均一に溶解させ、 $\text{Li}_{0.1}\text{H}_{2.9}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  水溶液（含浸液）を得た。ついで、含漬液を表 1 の調製液量に記載する液量になるまで純水でメスアップした後、均一にかき混ぜた。予備乾燥を行った担体を表 1 に記載の量秤り取り、含漬液に加え、よくかき混ぜ担体に含浸させた。液を含浸した担体を 1 時間風乾後、 $150^\circ\text{C}$  に調節した熱風式乾燥機で、5 時間乾燥した。得られた触媒の重量を測定した。

#### 【0085】

##### <触媒 2 ～触媒 12 調製法>

触媒 1 調製法において、担体の種類と重量、触媒成分の種類と重量、硝酸リチウムの重量を表 1 に記載の量に変えて調製を行った。担体への担持方法は、触媒 1 調製法と同じように調製した。

#### 【0086】

【表 1】

触媒名	担体	嵩密度 (g/L)	担体重量 (g)	触媒成分 種類	触媒成分 量(g)	硝酸リチウ ム量(g)	調製液 容量(ml)	乾燥後 重量(g)
触媒 1	担体 1	558	55.8	HPW	65.33	0.1318	34	113.6
触媒 2	担体 2	456	45.6	HSiW	34.88	0.0719	43	75.6
触媒 3	担体 3	573	57.3	HPW	65.33	0.1318	33	124.5
触媒 4	担体 4	575	57.5	HPW	65.33	0.1318	32	113.8
触媒 5	担体 5	627	62.7	HSiW	34.88	0.0719	33	94.3
触媒 6	担体 6	446	44.6	HSiW	34.88	0.0719	40	75.2
触媒 7	担体 7	432	43.2	HSiW	34.88	0.0719	41	74.5
触媒 8	担体 8	811	81.1	HPW	35.63	0.0718	64	114.7
触媒 9	担体 9	703	70.3	HPW	35.63	0.0718	83	102.9
触媒 10	担体 10	813	81.3	HPW	35.63	0.0718	69	114.3
触媒 11	担体 2	456	45.6	HPVW	35.90	0.0753	43	76.3
触媒 12	担体 2	456	45.6	HSiVW	35.90	0.0753	43	75.9

HPW :  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ HSiW :  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ HPVW :  $\text{H}_4\text{PVW}_{12}\text{O}_{40}$ HSiVW :  $\text{H}_5\text{SiVW}_{12}\text{O}_{40}$

【0087】

【実施例1】

触媒1調製法で得られた触媒40mlを反応管に充填し、温度165℃、圧力0.8MPaG（ゲージ圧）で、エチレン：酢酸：水蒸気：窒素を表2に示す混合ガスを導入し、反応を行なった。結果を表3に示す。

【0088】

【表2】

	触媒	原料ガス エチレン：酢酸：水：窒素：添加物質 (mol比)	添加物質 (ppm)*1	ガス流量 (NL/hr)	圧力 (MPaG)	反応時間 (hr)	反応温度 (℃)
実施例1	触媒1	78.5 : 8.0 : 4.5 : 9.0	none	60.0	0.8	5 100	165
実施例2	触媒2	78.5 : 8.0 : 4.5 : 9.0	none	60.0	0.8	5 99	165
実施例3	触媒3	78.5 : 8.0 : 4.5 : 9.0	none	60.0	0.8	5 100	165
実施例4	触媒4	78.5 : 8.0 : 4.5 : 9.0	none	60.0	0.8	5 103	165
実施例5	触媒5	78.5 : 8.0 : 4.5 : 9.0	none	60.0	0.8	5 98	165
実施例6	触媒6	78.5 : 8.0 : 4.5 : 9.0	none	60.0	0.8	5 100	165
実施例7	触媒7	78.5 : 8.0 : 4.5 : 9.0	none	60.0	0.8	5 100	165
実施例8	触媒8	78.5 : 8.0 : 4.5 : 9.0	none	60.0	0.8	5 100	165
実施例9	触媒9	78.5 : 8.0 : 4.5 : 9.0	none	60.0	0.8	5 100	165
実施例10	触媒10	78.5 : 8.0 : 4.5 : 9.0	none	60.0	0.8	5 100	165
実施例11	触媒11	78.5 : 8.0 : 4.5 : 9.0	none	60.0	0.8	5 100	165
実施例12	触媒12	78.5 : 8.0 : 4.5 : 9.0	none	60.0	0.8	5 100	165
比較例1	触媒1	78.5 : 8.0 : 4.5 : 8.2 : 0.8	1-ブテン (10088)	60.5	0.8	5 100	165
比較例2	触媒1	78.5 : 8.0 : 4.5 : 8.2 : 0.8	2-オクテン (10088)	60.5	0.8	5 103	165
比較例3	触媒1	78.5 : 8.0 : 4.5 : 8.2 : 0.8	TMP (10088)	60.5	0.8	5 98	165
比較例4	触媒2	78.5 : 8.0 : 4.5 : 8.2 : 0.8	1-ブテン (19975)	60.5	0.8	5 102	165
比較例5	触媒1	78.5 : 8.0 : 4.5 : 7.4 : 1.6	2-BA (19975)	61.0	0.8	5 105	165
比較例6	触媒1	78.5 : 8.0 : 4.5 : 7.4 : 1.6	2-BuOH (19975)	61.0	0.8	5 98	165
比較例7	触媒2	78.5 : 8.0 : 4.5 : 7.8 : 1.2	2-BEE (15056)	60.7	0.8	5 100	165

TMP : 2, 2, 4-トリメチロールペンタン

2-BEE : 2-ブチルエチルエーテル

2-BA : 2-ブチルアセテート

2-BuOH : 2-ブチルアルコール

\*1: 添加物質／(エチレン＋添加物質)としたときの濃度(ppm)

【0089】



【表 3】

	触媒	添加物質 (ppm)*1	酢酸エチル STY(g/L-hr)	微量副生物 (wt%)
実施例 1	触媒 1	none	191	0.0047
			186	0.0123
実施例 2	触媒 2	none	252	0.0001
			236	0.0007
実施例 3	触媒 3	none	212	0.0004
			204	0.0160
実施例 4	触媒 4	none	224	0.0127
			213	0.0234
実施例 5	触媒 5	none	268	0.0003
			251	0.0010
実施例 6	触媒 6	none	189	0.0003
			180	0.0005
実施例 7	触媒 7	none	130	0.0004
			125	0.0008
実施例 8	触媒 8	none	178	0.0009
			169	0.0012
実施例 9	触媒 9	none	95	0.0006
			90	0.0010
実施例 10	触媒 10	none	205	0.0303
			185	0.0011
実施例 11	触媒 11	none	148	0.0303
			140	0.0400
実施例 12	触媒 12	none	139	0.0160
			131	0.0250

【0090】

[実施例 2～12]

実施例 1 における触媒 1 を表 2 に示すように各実施例で触媒 2～12 に変えた以外は実施例 1 と同様に行った。結果を表 3 に示す。

【0091】

【比較例 1, 2, 3, 5, 6】

反応ガス組成を表 2 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様に行った。結果を表 4 に示す。実施例 1 と比較して約 100 時間後の酢酸エチルの STY が著しく低下し、微量副生成物が増加し、一部は反応液から分離してオイル状になった。

【0092】

【表 4】

	触媒	添加物質 (ppm)*1	酢酸エチル STY(g/L-hr)	微量副生物 (wt%)
比較例 1	触媒 1	1-ブテン (10088)	200	2.4277
			166	5.3126
比較例 2	触媒 1	2-オクテン (10088)	66	オイル生成
			43	オイル生成
比較例 3	触媒 1	TMP (10088)	197	オイル生成
			171	オイル生成
比較例 4	触媒 2	1-ブテン (19975)	203	6.3111
			165	8.2766
比較例 5	触媒 1	2-BA (19975)	192	1.9833
			153	3.5211
比較例 6	触媒 1	2-BuOH (19975)	195	1.5633
			177	3.0122
比較例 7	触媒 2	2-BEE (15056)	203	6.3111
			181	7.2812

TMP

2-BEE

2-BA

2-BuOH

\*1: 添加物質/(エチレン+添加物質)としたときの濃度

【0093】

【比較例 4, 7】

反応ガス組成を表2に示すように変更した以外は実施例2と同様に行った。結果を表4に示す。実施例2と比較して約100時間後の酢酸エチルのSTYが著しく低下したうえ、微量副生成物が増加した。

【0094】

【実施例13】

図3に模式的に示した反応装置の反応器に表5に示した触媒を750ml充填し、反応器の温度を160℃、気化器の温度を180℃にし、全系の圧力を0.8MPaG（ゲージ圧）に調節して、スクラバーの凝縮温度を-5℃に設定した。図3のエチレンの供給量を49.0g/hrとし、コンプレッサーによりスクラバーでの未凝縮ガスをリサイクルした。他の条件は表5に示した。

【0095】

【表 5】

	触媒	反応100時間後の①でのガス組成 エチレン:酢酸:水:窒素:酢酸エチル:ブテン (mol比)	ブテン濃 度(ppm)	ガス流量 (NL/hr)	圧力 (MPaG)	スクラパー 温度 (°C)	反応時 間(hr)	反応温 度(°C)	酢酸エチ ル STY(g/ L-hr)	微量副 生物 (wt%)
実施例 13	触媒 1	78.5 : 8.0 : 4.5 : 8.8 : 0.2 : 0.0016	20	1125	0.8	-5	100	165	181	0.0056
							500		183	0.0053
実施例 14	触媒 2	78.5 : 8.0 : 4.5 : 8.7 : 0.2 : 0.0950	1200	1125	0.8	10	100	165	240	0.0005
							500		228	0.0010
実施例 15	触媒 1	78.5 : 8.0 : 4.5 : 8.5 : 0.2 : 0.318	4000	1125	0.8	30	100	165	175	0.0086
							500		148	0.0090
比較例 8	触媒 1	78.5 : 8.0 : 4.5 : 7.8 : 0.2 : 0.953	12000	1125	0.8	60	100	165	160	5.9030
							500		73	6.3310

【 0 0 9 6 】

原料のフィード開始後、50時間で入り口濃度（図3中の①のところの分析値）が安定したため、そのまま運転し、100時間後及び500時間後の入口濃度、出口の反応ガスの濃度（図3の②のところの分析値）から計算した反応成績は表5の通りであった。

#### 【0097】

【実施例14, 15, 比較例8】

触媒、ブテン濃度及びスクラバーの温度を表5記載の条件とした以外は実施例13と同様に反応を行った。

反応成績を表5に示す。

#### 【0098】

【発明の効果】

以上の結果から、酸触媒の存在下、カルボン酸とエチレンとからエステルを製造する方法において、原料中の炭素数3以上のオレフィン類の濃度が該物質とエチレンとの合計に対してモル比で10000ppm以下に制御すること、あるいは原料中のオレフィン等価体の濃度が該物質とエチレンとの合計に対してモル比で50000ppm以下に制御することで、長時間、連続的に安定した運転が可能である。

#### 【0099】

【図面の簡単な説明】

図面は、本発明実施の形態の一態様を表すプロセス図、並びに実施例にて使用した実験装置の模式図である。

#### 【0100】

【図1】

循環工程を持たないワンパスのプロセス図

#### 【0101】

【図2】

後工程からの循環工程を持つプロセス図

#### 【0102】

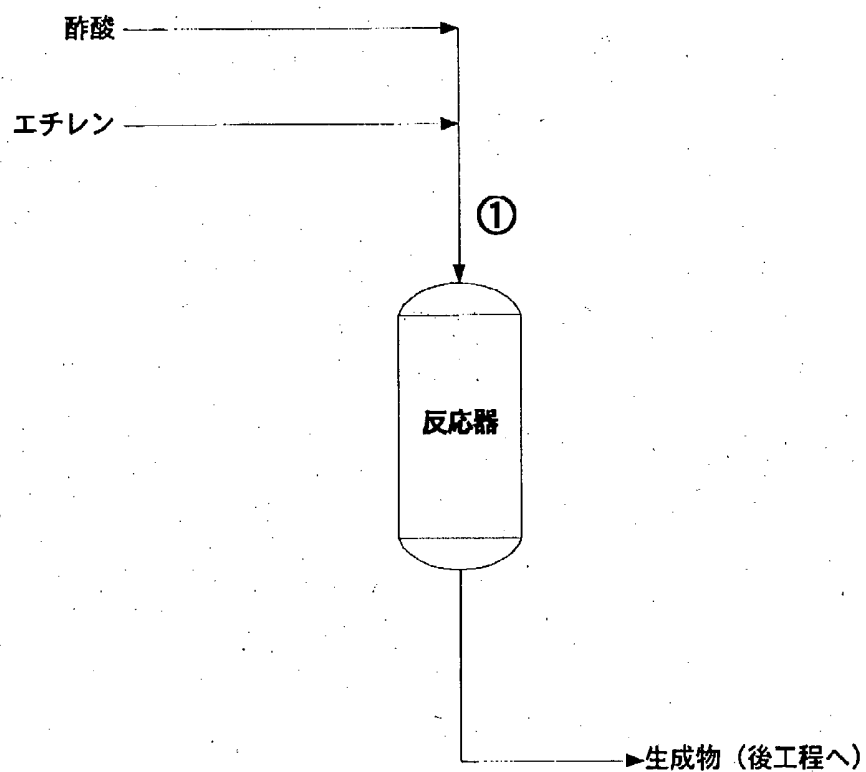
【図3】

## 実施例中で使用した実験装置の模式図

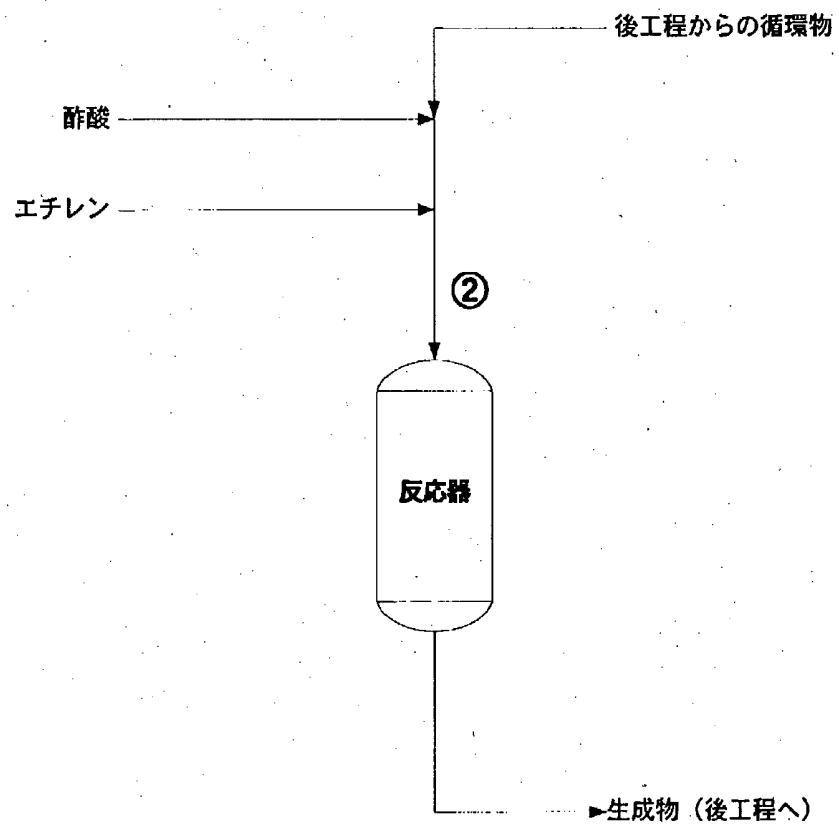
【書類名】

図面

【図 1】

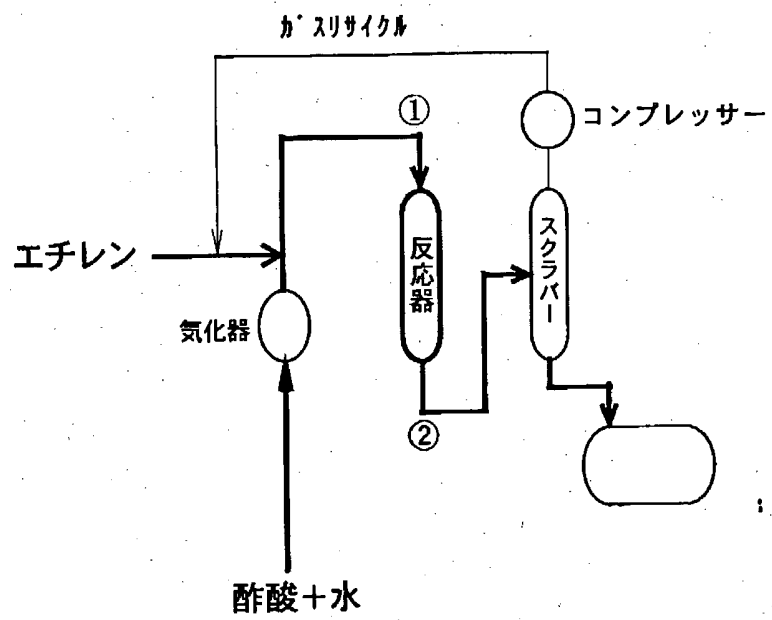


【図 2】





【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カルボン酸をエチレンでエステル化するエステルの製造方法において、長時間、連続的に安定した運転が可能なエステルの製造方法の提供。

【解決手段】 気相でカルボン酸とエチレンを酸触媒を用いてエステル化するエステルの製造方法において、原料中の炭素数3以上のオレフィン類の濃度が該物質とエチレンとの合計に対してモル比で10000ppm以下に制御することで、触媒劣化の進行が著しく押さえられ、ひいては長時間、連続的に安定した運転が可能なことを見出した。

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 2 0 0 4

19900827

新規登録

東京都港区芝大門1丁目13番9号

昭和電工株式会社